

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 02035919
PUBLICATION DATE : 06-02-90

APPLICATION DATE : 31-03-89
APPLICATION NUMBER : 01082585

APPLICANT : TERUMO CORP;

INVENTOR : KIYOTA YUKIO;

INT.CL. : B01D 71/34 C08J 5/18 // C08L 27:08

TITLE : MANUFACTURE OF POROUS MEMBRANE AND POROUS MEMBRANE
MANUFACTURED BY SAID MANUFACTURING METHOD

ABSTRACT : PURPOSE: To manufacture a porous membrane of uniform pore diameter distribution by means of an easy membrane manufacturing process by melting a fluorinated vinylidene polymer into a good solvent under the pressurized condition of a given pressure.

CONSTITUTION: In the manufacture of a porous membrane using a fluorinated vinylidene polymer as a material, a solvent such as acetone or the like having comparatively low affinity with the fluorinated vinylidene polymer, staying as a poor solvent in the normal temperature and turning into a good solvent when heated up to its boiling point or its vicinity. Melting into a good solvent is carried out under the pressurized condition of 0.1kg/cm^3 or more, preferably $0.5\text{-}5\text{kg/cm}^3$. Then, as affinity of the good solvent and the polymer is comparatively low, the good solvent is diffused into a poor solvent such as dichloromethane, methanol or the like quickly to manufacture a porous membrane of uniform pore diameter distribution. Thus, the porous membrane of high quality is manufactured in an easy process.

COPYRIGHT: (C)1990,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-35919

⑤ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成2年(1990)2月6日

B 01 D 71/34

C 08 J 5/18

// C 08 L 27:08

CEW

7824-4D

8720-4F

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全5頁)

⑭ 発明の名称 多孔質膜の製造方法及びその方法により製造された多孔質膜

⑮ 特 願 平1-82585

⑯ 出 願 平1(1989)3月31日

優先権主張 ⑰ 昭63(1988)4月1日 ⑱ 日本(JP) ⑲ 特願 昭63-80453

⑳ 発 明 者	小 山 則 行	静岡県富士市大淵2656番地の1	テルモ株式会社内
㉑ 発 明 者	鬼 頭 秀 彰	静岡県富士市大淵2656番地の1	テルモ株式会社内
㉒ 発 明 者	横 町 信 介	静岡県富士市大淵2656番地の1	テルモ株式会社内
㉓ 発 明 者	清 田 由 紀 夫	静岡県富士市大淵2656番地の1	テルモ株式会社内
㉔ 出 願 人	テルモ株式会社	東京都渋谷区幡ヶ谷2丁目44番1号	
㉕ 代 理 人	弁理士 朝倉 勝三		

明 細 書

1. 発明の名称

多孔質膜の製造方法及びその方法
により製造された多孔質膜

2. 特許請求の範囲

(1) フッ化ビニリデン系ポリマーを良溶媒に溶解させた後、貧溶媒中で凝固させることにより多孔質化する多孔質膜の製造方法において、前記ポリフッ化ビニリデン系ポリマーの、前記良溶媒への溶解を所定圧の加圧条件下で行なうことを特徴とする多孔質膜の製造方法。

(2) 加圧条件をなす前記所定圧は、0.1 kg/cm² 以上である請求項1記載の多孔質膜の製造方法。

(3) 加圧条件をなす前記所定圧は、0.5 ～ 5.0 kg/cm² である請求項1記載の多孔質膜の製造方法。

(4) 前記良溶媒として、常温では貧溶媒の性質を有し、その溶媒の沸点付近あるいは沸点以上に

加温した場合に、その本来の良溶媒の性質を有する溶媒、あるいはこれと他の溶媒との混合溶媒を用いる請求項1記載の多孔質膜の製造方法。

(5) 請求項1ないし4のいずれか1に記載の方法により製造された多孔質膜。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は多孔質膜の製造方法に係り、特にフッ化ビニリデン系ポリマーを素材とした多孔質膜の製造方法に関する。

[従来の技術]

フッ化ビニリデン系ポリマーは、物理的強度に優れ、また、酸、アルカリ、有機溶媒等に対する化学的安定性に優れているため、その多孔質膜は分離膜として幅広い応用が可能である。例えば、医療分野における濾過膜(フィルター)として用いられる。この濾過膜は、輸液ライン中を送られ

る輸液剤に混入した細菌、微粒子等を濾過し、これら混入物に起因する合併症を防ぐために有効である。この為には、孔径が、より均一な膜が求められている。ここで述べるフッ化ビニリデン系ポリマーとは、ポリフッ化ビニリデン単体、あるいはフッ化ビニリデンと4フッ化エチレン、6フッ化プロピレン等との共重合体、およびこれらの混合物を意味する。

フッ化ビニリデン系ポリマーの多孔質膜は、このポリマーを良溶媒に溶解させた後貧溶媒中で凝固させることで製造することができる。このとき、良溶媒、貧溶媒の選定を行えば求める孔径の膜が得られる。

ここで、「貧溶媒」とは、単独ではポリマーを殆どないしは全く溶解しないものを意味し、また「良溶媒」とはポリマーを該ポリマーの融点以下の温度範囲で溶解しうるものを意味し、該貧溶媒と良溶媒とは親和性を有し混和し得るものである。

良溶媒としては、アセトン、ジメチルホルムア

一方、特開昭 54-16382号では、良溶媒としてアセトンを用いている。アセトンは常温では十分な溶解力はないが、加温した場合には、良溶媒としての本来の性質を呈する。しかし、アセトンはポリマーとの親和性が低いので、均一な多孔質膜化が可能であるが、ポリマー溶液の安定性が低く、溶解した後、短時間のうちにゲル化するため、平滑で均一な多孔質膜を得ることが困難になり、工程を複雑なものにしていた。

フッ化ビニリデン系ポリマーを素材として孔径分布の均一な多孔質膜を得るためには、ポリマーとの親和性が比較的低く、従って溶解性も常温では十分といえない溶媒にポリマーを溶解することが必要である。さらに、製膜工程を容易にするためには、得られたポリマー溶液が溶解した後、室温まで冷却してもしばらくは安定な状態を保ち、ゲルを生じることもないことが重要である。

本発明はかかる問題点に鑑みてなされたもので、その目的は、孔径分布の均一な多孔質膜を得るとともに、ポリマーが溶解した後に室温まで

ミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、メチルエチルケトンなどがある。これらの溶媒は溶解性は非常に優れている。

貧溶媒としては、1, 1, 2-トリクロロ-1, 2, 2-トリフルオロエタン、ジクロロメタン、1, 1, 1-トリクロロエタン、トリクロロエチレン、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等が挙げられる。

[発明が解決しようとする課題]

しかしながら、上記良溶媒は、ポリマーとの親和性が非常に大きいので、貧溶媒中での凝固の際に、均一な凝固が進みにくく、結果として孔径の不均一な多孔質膜となってしまう。

これを解決するために特開昭 58-98105号、及び同 61-38207号等では、ポリマー溶液中にグリセリンや界面活性剤等の添加剤を加え、孔径の均一化を試みているが、貧溶媒中への添加剤の混入のため工程の管理が困難なものになっている。

冷却しても、ゲルを生ずることがなく、製膜工程が容易になる多孔質膜の製造方法を提供することにある。

[課題を解決するための手段]

本発明の他の目的は上述の製造方法により製造された高品質の多孔質膜を提供することにある。

上記課題を解決するために本発明に係る製造方法は、フッ化ビニリデン系ポリマーを良溶媒に溶解させた後貧溶媒中で凝固させることにより多孔質化する多孔質膜の製造方法において、前記ポリフッ化ビニリデン系ポリマーの、良溶媒への溶解を所定圧の加圧条件下で行うことを特徴とする。

加圧条件をなす上述の所定圧は、0.1 kg/cm² 以上であることが好ましく、より好ましくは0.5~5.0 kg/cm² である。当該所定圧を0.1 kg/cm² 以上、好ましくは0.5 kg/cm² 以上とすることにより溶解性を向上させることができる。また、前記良溶媒としては、常温では貧溶媒であるが、その沸点付近あるいは沸点

以上に加温した場合に良溶媒となりうる溶媒、換言すれば、常温では貧溶媒の性質を有し、その溶媒の沸点付近あるいは沸点以上に加温した場合に、その本来の良溶媒の性質を有する溶媒が用いられる。あるいは、良溶媒として上記溶媒と他溶媒との混合溶媒が用いられ、好ましくは沸点付近あるいは沸点以上に加温したアセトンあるいはアセトンと他の溶媒との混合溶媒が用いられる。

【作用】

上記本発明の多孔質膜の製造方法によれば、良溶媒とポリマーの親和性が比較的低いため、良溶媒の貧溶媒への拡散がすみやかに進み、孔径分布が均一な多孔質膜を得ることができる。また、ポリマーを所定圧の加圧条件下で溶解させるため、良溶媒を沸点付近あるいは沸点以上に加温でき、したがってポリマーの溶解状態が非常に安定であり、溶解させた後に室温まで冷却しても、ゲルの発生もなく、製膜工程を容易にすることができ、安定な製膜が可能である。

拡散がすみやかに進み、孔径分布が均一な多孔質膜を得ることができる。また、ポリマーを所定圧の加圧条件下で溶解するため、溶媒を沸点付近あるいは沸点以上に加温でき、したがってポリマーの溶解状態が非常に安定であり、溶解させた後、室温まで冷却してもゲルの発生もなく、製膜工程を容易にすることができ、安定な製膜が可能である。そして、上述の方法に基づいて高品質の多孔質膜が得られる。

上記の加圧条件としては、 0.1 kg/cm^2 以上が好ましく、より好ましくは $0.5 \sim 5.0 \text{ kg/cm}^2$ である。また、良溶媒としては、沸点付近あるいは沸点以上に加温したアセトンあるいはアセトンと他の溶媒、例えば、ジメチルホルムアミド（以下、DMFという）、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、メチルエチルケトン等との混合溶媒が用いられる。

次に、本発明者等は上記方法による効果を確認するために以下のような実験を行なった。その結果を以下に示す。

又、上記製造方法の採用により、高品質の多孔質膜を得ることができる。

従って、このようにして得られた本発明の多孔質膜は、例えば、医療分野における輸液システムにセットされる濾過膜用として極めて有効に適用することができる。

【実施例】

以下、本発明の実施例について具体的に説明する。本実施例においては、フッ化ビニリデン系ポリマーと比較的親和性が低いため、常温では貧溶媒であるが、その沸点付近あるいは沸点以上に加温した場合に良溶媒の性質を呈する溶媒を用い、このフッ化ビニリデン系ポリマーの、良溶媒への溶解を所定圧の加圧条件下で行うものである。そして、この加圧条件下で得られた溶液をフィルム上にキャストし、貧溶媒中で凝固させ多孔質化を行う。

このような方法によれば、良溶媒とポリマーの親和性が比較的低いため、良溶媒の貧溶媒への

尚、良溶媒を沸点付近あるいは沸点以上に加温するが、加温による気圧変化を考慮して、定常状態の沸点より約 20°C 下回る範囲までを「沸点付近」と考える。

尚、又、貧溶媒としては、1, 1, 2-トリクロロ-1, 2, 2-トリフルオロエタン、ジクロロメタン、1, 1, 1-トリクロロエタン、トリクロロエチレン、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等を用い得る。

（実験例1）

フッ化ビニリデン系ポリマーとして、ポリフッ化ビニリデン（Kynar 301F, Pennwalt Corp. U.S.A.）とフッ化ビニリデン/6-フッ化プロピレン共重合体（Kynar 2801 Pennwalt Corp. U.S.A.）を重量比80:20に混合した混合溶液を用い、これを良溶媒としてのアセトン中に濃度19.0重量%になるように加える。この混合溶液を所定圧として設定した 1.0 kg/cm^2 に加圧しながら 62.0°C に加温して攪拌

し、均一なポリマー溶液を得た。この混合溶液をフィルム上にキャストし、貧溶媒として用いる1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタン($\text{CCl}_2\text{F}-\text{CCl}_2\text{F}$)中に浸漬した後、室温にて乾燥させて多孔質膜を得た。この膜の空孔率並びにエタノールで親水化した後、透水率及び直径0.22 μm のポリスチレンラテックス粒子の除去率を調べて性能評価を行った。その結果を表1に示す。

なお、ここで、ポリスチレンラテックス粒子の除去率とは、以下のように定義する。

市販の0.22 μm ラテックス液(DOW CHEMICAL CORP. U.S.A., 直径0.22 μm , 10%溶液)を蒸留水で10,000倍に希釈し、100%原液とする。

更に、50, 20, 10, 5, 2, 1%の各溶液をつくり、以上を標準液とし、また100%原液を多孔質膜に通して得られた液を検液とする。7種の標準液及び検液の波長660nmにおける透過率(或いは吸光度)を測定し、標準液の

0.22 μm のポリスチレンラテックス粒子の除去率を調べて性能評価を行った。その結果を表1に示す。

表 1

	空孔率 (%)	透水率 ($\text{ml}/\text{min} \cdot \text{cm}^2$)	ポリスチレンラテックス 粒子除去率 (%)
実験例1	79.1	8.3	100
比較例1	48.6	0.1以下	100
比較例2	78.8	6.0	94

比較例1の溶液は溶解が終了した後、数分でゲルが発生し、均一な製膜が困難であったばかりでなく、得られた多孔質膜も著しく孔の少ない膜であった。

また、比較例2の膜は、透水率が実験例1に比べて低いにもかかわらず、0.22 μm のポリスチレンラテックス粒子も完全に除去することができず、孔径が不均一であることがわかる。

これに対して実験例1の溶液は、溶解が終了した後も均一でかつ安定であり製膜が容易で

透過率(或いは吸光度)より作成した検量線より検液のラテックス濃度Cを得る。式($100 - C$)より得た値をその膜のラテックス除去率(%)とする。

実験例1と同じ組成のフッ化ビニリデン系ポリマーと良溶媒の混合溶液を常圧下で、57℃の温度で攪拌させ、均一なポリマー溶液を得た。そして、実験例と同様の操作で多孔質化し、空孔率、透水率及び直径0.22 μm のポリスチレンラテックス粒子の除去率を調べて性能評価を行なった。その結果を表1に示す。

(比較例2)

実験例1と同じポリマーをフッ化ビニリデン系ポリマーとして用い、良溶媒としては、DMFとアセトンの重量比が10:90の割合の混合溶媒中に濃度19重量%となるように加え、常圧下で55.0℃の温度にて攪拌し、均一なポリマー溶液を得た。さらに、実験例1と同様の操作で、多孔質化し、空孔率及び透水率及び直径0.22

μm のポリスチレンラテックス粒子の除去率を完全なポリスチレンラテックス粒子除去性を示し、孔径分布が均一な分離効率に優れた多孔質膜であった。

次に、本発明に基づく方法による効果を確認するために、更に、以下のように、実験例1と同様の手順で各種の実験を行なった。これを以下、実験例2, 3及び4として説明する。

(実験例2)

フッ化ビニリデン系ポリマーとして、実験例1と同様の混合物、すなわち、ポリフッ化ビニリデンと、フッ化ビニリデン/6フッ化プロピレン共重合体を重量比80:20の割合で混合したものを使用し、これを良溶媒としての、アセトンとDMFの重量比が90:10の割合の混合溶媒中に、濃度20.0重量%となるように加える。更に、これを、所定圧として設定した2.0 kg/cm^2 での加圧下で60.0℃に加熱攪拌して、均一なポリマー溶液を得た。

上記の溶液から、実験例1と同様の操作を以下行なって、多孔質膜を得た。その膜の性能結果を表2に示す。

(実験例3)

フッ化ビニリデン系ポリマーとして、実験例1で用いたと同様のポリフッ化ビニリデンを使用し、これを良溶媒としての、アセトンとDMFの重量比が50:50の割合の混合溶液中に濃度21.0%重量比となるように加え、所定圧として設定した3.0 kg/cm²の加圧下で50.0℃にて加熱攪拌した。

これによって得られた均一なポリマー溶液を実験例1と同様の操作により多孔質膜を得た。この得られた膜の性能結果を表2に示す。

(実験例4)

フッ化ビニリデン系ポリマーとして、実験例1で用いたと同様のポリフッ化ビニリデンと、これに対しフッ化ビニリデン/4フッ化エチレン共重

表2に示すように透水性能、分離性能共に優れておりとともに孔径も均一なものであった。従って、本発明の方法によれば、製膜工程が容易となるとともに安定かつ高品質の製膜が可能となる。

[発明の効果]

以上のように本発明の多孔質膜の製造方法によれば、フッ化ビニリデン系ポリマーと親和性の低い溶媒との溶解を加圧条件下で行うようにしたので、均一で安定したポリマー溶液が得られるとともに、貧溶媒中で多孔質化を行うとき、良溶媒とポリマーの親和性が比較的低いため、良溶媒の貧溶媒への拡散がすみやかに進み、孔径分布の均一な多孔質膜を得ることができる。また、加圧条件下で溶解するため、ポリマーの溶解状態が非常に安定であり、溶解した後室温まで冷却してもゲルを生ずることなく、製膜工程を容易にすることができ、安定した製膜が可能になる。

そして、得られた本発明の多孔質膜は、例えば、医療分野における輸液システムにセット

合体 (Kynar 7201, Penn Walt Corp. U.S.A.) を重量比80:20の割合で混合した混合溶液を使用し、良溶媒としてのアセトン中に濃度19.0重量%となるように加える。そして、所定圧として設定した4.0 kg/cm²の加圧下で62.0℃に加熱し攪拌し、均一なポリマー溶液を得た。この溶液より実験例1と同様の操作により多孔質膜を得た。その膜の性能結果を表2に示す。

表 2

	空孔率 (%)	透水率 (ml/min cm ²)	ポリステレンテックス 粒子除去率 (%)
実験例2	79.7	7.6	100
実験例3	71.5	8.6	100
実験例4	77.3	7.8	100

実験例2～4において得られた良溶媒中に溶解した後のフッ化ビニリデン系ポリマーの原液は、長時間安定であり、室温まで冷却しても、ゲルの発生も見なかった。又、得られた膜は、上記

される濾過膜用として極めて有効に適用することができる。

特許出願人 テルモ株式会社

代理人 弁理士 朝倉 勝三